

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Ramon de Attayde Barros de Souza

**Análise de destino ambiental e comparação de pesticidas
através do modelo de multimeios CAPA**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da
PUC-Rio.

Orientadores: Roberto José de Carvalho
Hélio Marques Kohler



Ramon de Attayde Barros de Souza

**Análise de destino ambiental e comparação de pesticidas
através do modelo de multimeios CAPA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Roberto José de Carvalho
Orientador
PUC-Rio

Hélio Marques Kohler
Co-orientador
PUC-Rio

Josino Costa Moreira
Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ

Gandhi Giordano
Tecnologia em Meio Ambiente - TECMA

Ney Augusto Dumont
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 12 de dezembro de 2003

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ramon de Attayde Barros de Souza

Graduou-se em Matemática na UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro) em 1998, onde atuou como monitor de Geometria Analítica. Iniciou o nivelamento para mestrado em Matemática na UFF (Universidade Federal Fluminense) em 2000 e posteriormente seu mestrado em Modelagem Ambiental no DCMM da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Souza, Ramon de Attayde Barros de

Análise de destino ambiental e comparação de pesticidas através do modelo de multimeios CAPA / Ramon de Attayde Barros de Souza; orientadores: Roberto José de Carvalho; Hélio Marques Kohler. - Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2003.

98 f.: il.; 30 cm

1. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1. Ciência dos materiais e metalurgia – Teses. 2. Modelagem ambiental. 3. Modelo de multimeios. 4. Pesticidas. 5. Bioacumulação. 6. Persistência. 7. Transporte de longo alcance. 8. Toxidade. 9. Fugacidade aproximada. I. Carvalho, Roberto José de. II. Kohler, Helio Marques. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. IV. Título.

CDD: 669

Para minha mãe Maria Ignez e meu tio Pedro, por todo apoio e confiança.

Agradecimentos

Aos professores Roberto José de Carvalho e Hélio Marques Kohler pelo estímulo, empenho e total colaboração na realização deste trabalho.

À Puc-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos professores Carlos M.A.D.Orellana e Luerbio Faria pelos incentivos e recomendações à PUC-Rio;

Ao meu tio e amigo Pedro da Silva Barros Junior e toda a sua família por "tudo".

À meus pais, meus avós e toda minha família, pelas importantes contribuições e apoio.

À minha namorada e amiga Luana Paula Cerqueira Monteiro, pela paciência, amparo e compreensão em todos os momentos.

À meus amigos Bruno Cavalcante Di Lello e Bruno Amorim, pelos incentivos e importantes contribuições.

Aos professores que participaram da banca examinadora.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos professores do Departamento (DCMM) da PUC-Rio pelos ensinamentos.

Resumo

Souza, Ramon de Attayde Barros de. **Análise de destino ambiental e comparação de pesticidas através do modelo de multimeios CAPA**. Rio de Janeiro, 2003. 98p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este estudo propõe a apresentação de um modelo de multimeios, denominado CAPA, capaz de analisar e comparar um elenco de 39 pesticidas num ambiente pré-determinado sob regime estacionário. O CAPA (Calculadora para Avaliação de Pesticidas no Ambiente) foi desenvolvido baseado no modelo ESTAC FATE (desenvolvido pelo Canadian Environmental Modelling Centre, Trent University, Canadá). O modelo funciona no Excel®, é programado em Visual Basic, usa a fugacidade como critério de equilíbrio e avalia os pesticidas em três diferentes níveis: Nível 1 (equilíbrio), Nível 2 (equilíbrio com entradas e saídas advectivas e reativas) e Nível 3 (sem equilíbrio com entradas e saídas advectivas e reativas e transporte difusivo entre meios). Cada pesticida é comparado com os demais em função dos fatores de bioacumulação (FBA), Persistência (P), Toxicidade (T) e Transporte de Longo Alcance (TLA).

Palavras-chave

Modelagem Ambiental; Pesticidas; Modelo de Multimeios; Toxicidade; Bioacumulação; Persistência; Transporte de Longo Alcance; Fugacidade Aproximada.

Abstract

Souza, Ramon de Attayde Barros de. **Evaluation of environmental fate and comparison of pesticides with the multimedia model CAPA**. Rio de Janeiro, 2003. 98p. MSc. Dissertation - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study proposes the presentation of a multimedia model, named CAPA, which is able to evaluate and compare a collection of 39 pesticides in a predetermined environment under steady state. The CAPA (Calculadora para Avaliação de Pesticidas no Ambiente) was based in the ESTAC FATE model (originally developed by the Canadian Environmental Modelling Centre, Trent University, Canada). The model works in Excel®, is programmed in Visual Basic, assumes fugacity as the equilibrium criterion and evaluates the pesticides in three different levels: Level 1 (equilibrium), Level 2 (equilibrium with advective and reative input and output) and Level 3 (no equilibrium with advective and reative input and output and diffusive transport between media). Each pesticide is also compared with the others as a function of the bioaccumulation fator, persistence, toxicity and long range transport.

Keywords

Environmental Modelling; Pesticides; Multimedia Models; Toxicity; Bioaccumulation; Persistence; Long Range Transport; Fugacity Approach.

Sumário

1 Introdução	15
2 Pesticidas	17
2.1. Inseticidas	18
2.2. Fungicidas	18
2.3. Herbicidas	19
3 A Atmosfera	20
3.1. O Ar	20
3.2. Aerosol	20
3.2.1. Processos de Deposição	21
4 A Hidrosfera ou A Água	22
4.1. Matéria Particulada	22
4.1.2. Deposição do Material Particulado	23
4.2. Biota Aquática e Peixes	23
4.3. Sedimentos	24
4.3.1. Deposição, Resuspensão e Soterramento	24
5 O Solo	26
5.1. A Natureza do Solo	26
5.2. Biota Terrestre e Plantas	27
6 Modelo de Multimeio CAPA	28
6.1. Pesticidas Avaliados	28
6.2. Organização dos Parâmetros	29
6.3. Iniciando o Modelo	31
6.4. Avaliação do Pesticida	32
6.5. Fugacidade no CAPA	33
6.6. Nível 1	33
6.6.1. O Equilíbrio entre os Meios	33
6.6.2. Os Ambientes Considerados	34

6.6.3.Capacidade de Fugacidade do Ar	35
6.6.4.Capacidade de Fugacidade da Água	36
6.6.5.Capacidade de Fugacidade do Solo e Sedimento	37
6.6.6.Capacidade de Fugacidade do Peixe	39
6.6.7.A Fugacidade Estimada	39
6.6.8.Coefficientes de Partição Calculados	40
6.6.9.Solubilidades Estimadas	41
6.6.10.Coefficientes de Partição e Solubilidades	42
6.6.11.Fator de Bioconcentração do Peixe(FBC)	44
6.6.12.Resumo de Cálculos do Nível 1	45
6.6.13.Nível 1 do CAPA	45
6.7.Nível 2	47
6.7.1.Os Mecanismos de Transporte	47
6.7.2.Os Ambientes Considerados	47
6.7.3.Advecção	48
6.7.4.Parâmetro D ou Valor D	48
6.7.5.Reação	49
6.7.6.Meia-Vida e Constante Cinética de Reação	50
6.7.7.Valores D no Modelo CAPA	51
6.7.8.A Fugacidade Estimada	51
6.7.9.Persistência ou Tempo de Residência	52
6.7.10.Resumo de Cálculos do Nível 2	54
6.7.11.Nível 2 do CAPA	54
6.8.Nível 3	58
6.8.1.Característica do Nível 3	58
6.8.2.Os Ambientes Considerados	59
6.8.3.Valores Z do <i>Bulk</i> (ZB)	61
6.8.4.Valores D na Difusão	61
6.8.5.Valores D para Reação e Advecção	68
6.8.6.A Fugacidade no Solo	69
6.8.7.A Fugacidade no Ar	70
6.8.8.A Fugacidade na Água	71
6.8.9.A Fugacidade no Sedimento	73
6.8.10.Resumo de Cálculos do Nível 3	75
6.8.11.Nível 3 do CAPA	76
6.9.Transporte de Longo Alcance	81

6.9.1. Transporte de Longo Alcance do CAPA	86
6.10. Fator de Bioacumulação(FBA)	89
6.11. Fator de Biomagnificação (FBM)	90
6.12. FBA e FBM na Cadeia Alimentar	90
6.13. Toxicidade	92
6.14. Toxicidade e Bioacumulação do CAPA	93
6.15. Gráfico Comparativo do CAPA	94
 7 Conclusões	 95
 8 Referências Bibliográficas	 97

Lista de tabelas

Tabela 1 - Pesticidas e suas funções	17
Tabela 2 - Lista de todos os pesticidas	28
Tabela 3 - Dados dos fatores P,B,T e TLA	29
Tabela 4 - Rank do Visual Basic modificada	30
Tabela 5 - Elementos considerados no modelamento CAPA	34
Tabela 6 - Fórmulas dos cálculos do Nível 1	45
Tabela 7 - Relações de concentração e massa do Nível 1	45
Tabela 8 - Principais parâmetros afetos ao Nível 2	51
Tabela 9 - Persistências advectivas dos meios	53
Tabela 10 - Taxas de perdas por reação, advecção e as respectivas persistências para o Nível 2	54
Tabela 11 - Distribuição das emissões das substâncias consideradas	58
Tabela 12 - Dados chave considerados nos cálculos do Nível 3	60
Tabela 13 - Valores de Z (capacidade de fugacidade) para o Nível 3	61
Tabela 14 - Coeficientes de transferência de massa	62
Tabela 15 - As emissões dos meios no Nível 3	74
Tabela 16 - Resumos dos parâmetros <i>J</i> e fugacidades do Nível 3	74
Tabela 17 - Concentrações, massas, taxas e persistência no Nível 3	75
Tabela 18 - Dados necessários para o cálculo de TLA no Nível 2	85
Tabela 19 - Dados necessários para o cálculo de TLA no Nível 3	86
Tabela 20 - Volumes, índices de lipídeos de cada espécie, e concentrações de poluentes acumulados após alimentação utilizados no CAPA.	91

Lista de figuras

Figura 1 - Estrutura do sistema CAPA	32
Figura 2 - Estrutura dos meios considerados no Nível 1	35
Figura 3 - Resultados típicos dos cálculos do Nível 1	46
Figura 4 - Resultados típicos dos cálculos do Nível 2	57
Figura 5 - Dinâmica dos processos difusivos inter-meios	61
Figura 6 - Dinâmica ar-água	63
Figura 7 - Dinâmica ar-solo	65
Figura 8 - Dinâmica solo-água	66
Figura 9 - Dinâmica sedimento-água	67
Figura 10 - Transferências de massa e difusão no solo	69
Figura 11 - Transferências de massa e difusão no ar	70
Figura 12 - Transferências de massa e difusão na água	71
Figura 13 - Transferências de massa e difusão no sedimento	73
Figura 14 - Cálculos dos cálculos do Nível 3	76
Figura 15 - Fenômenos atuantes em estado estacionário para o TLA	81
Figura 16 - Resultados típicos obtidos pelo CAPA do transporte a longa distância	88
Figura 17 - Resultados típicos obtidos pelo CAPA da Bioacumulação	89
Figura 18 - Teia de alimentação de uma biota canadense utilizada no CAPA	90
Figura 19 - Resultados típicos obtidos pelo CAPA de Toxicidade e Bioacumulação	93
Figura 20 - Resultado típico obtido pelo CAPA da comparação entre o Aldicarb e os demais pesticidas da base de dados para P,TLA,T e B	94

Lista de ilustrações

Ilustração 1 - Tela Inicial	31
Ilustração 2 - Diagrama das taxas de advecção e reação ocorrentes nos diversos meios consideradas no Nível 2	47
Ilustração 3 - Diagrama dos transportes de massa e difusão ocorrentes nos diversos meios considerados no Nível 3	59

“Não há ramo da Matemática, por mais abstrato que seja, que não possa um dia vir a ser aplicado aos fenômenos do mundo real”.

Boyer